

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-66512

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>A 01 N 61/00  
25/28  
59/16

識別記号

B

庁内整理番号

7057-4H

6742-4H

A

7057-4H※

⑬ 公開 平成4年(1992)3月2日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 表面がポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤およびその製造方法並びに抗菌性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-172863

⑰ 出 願 平2(1990)6月29日

⑱ 発 明 者	菱 田 巖	大阪府豊中市服部南町4丁目4番16号
⑱ 発 明 者	山 田 善 市	愛知県岡崎市緑丘3丁目21-4
⑱ 発 明 者	太 田 光 一	愛知県豊川市諏訪3丁目123
⑱ 発 明 者	竹 内 聡	愛知県豊川市諏訪3丁目123
⑱ 発 明 者	戸 井 祥 夫	愛知県名古屋市千種区高見2-5-4 メゾン池下4D
⑱ 発 明 者	菱 輪 晋	愛知県名古屋市緑区鳴海町字薬師山151
⑲ 出 願 人	新東工業株式会社	愛知県名古屋市中村区名駅4丁目7番23号 豊田ビル内
⑲ 出 願 人	涛和化学株式会社	大阪府東大阪市若江東町6丁目6番35号

最終頁に続く

## 明 細 書

## (産業上の利用分野)

## 1. 発明の名称

表面がポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤およびその製造方法並びに抗菌性樹脂組成物。

本発明は、樹脂中に良好に分散され、耐熱・耐光性に優れた抗菌性樹脂組成物を可能とする、表面がポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤およびその製造方法に係わるものである。

## (従来の技術)

## 2. 特許請求の範囲

1 銀および／または銅の金属イオンを溶出し得る無機抗菌剤粒子の少なくとも1種の表面が、ポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤。

2 銀および／または銅の金属イオンを溶出し得る無機抗菌剤粒子の少なくとも1種とポリイソシアネート化合物の少なくとも1種および／または活性水素含有基を2個以上持つ化合物の少なくとも1種とを混合して、該無機抗菌剤粒子の表面をポリウレタン樹脂で被覆することを特徴とする無機抗菌剤の製造方法。

3 請求項1記載のポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤を含む抗菌性樹脂組成物。

無機抗菌剤粒子をまず樹脂用変色防止剤で被覆し、次にワックス類で被覆した無機抗菌剤は、樹脂に練り込んだとき、分散性に優れ、熱・光変色のない優れた抗菌性樹脂組成物を作ることができる。しかし、抗菌剤の表面に被覆されている樹脂用変色防止剤およびワックス類の被膜は、耐熱性および強度が劣るので、加工温度が高い場合および樹脂の種類によっては、熱・光変色を完璧に防止することはできなかった。特に、透明性が要求される用途には使用できなかった。

また、無機抗菌剤を樹脂に配合した抗菌性樹脂組成物は公知である(特公昭63-54013号、特開昭63-265958号、特開平1-167212号、特開平1-213410号)。これらは単に無機抗菌剤粒子を従来の方

## 3. 発明の詳細な説明

法で樹脂に配合することにより抗菌性能を付与できるとしている。しかしながら、無機抗菌剤粒子の表面は親水性であり、疎水性である樹脂に練り込んだとき、分散不良を生じる。また、無機抗菌剤粒子の表面は活性化されており、そこに存在する銀および銅イオンは極めて反応性に富み、樹脂並びにそこに含まれている添加剤および触媒残渣等と反応して樹脂に変色を来し、著しく商品価値を損なうという大きな問題があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、従来の無機抗菌剤がもつ欠点を克服し、樹脂中で分散性が良く、樹脂を変色させない無機抗菌剤を提供することを目的としてなされたものである。

(問題を解決する手段)

本発明は、無機抗菌剤粒子の表面をポリウレタン樹脂で被覆することにより、樹脂とのなじみを良くし、樹脂を全く変色させないにもかかわらず優れた抗菌性を示す、無機抗菌剤およびその製造方法並びに抗菌性樹脂組成物を提供するもので

ある。

以下本発明について説明する。

本発明に用いる銀および／または銅の金属イオンを溶出し得る無機抗菌剤としては、抗菌性ゼオライト、抗菌性アルミノケイ酸塩、抗菌性層間化合物、抗菌性溶解性ガラス、銀塩化合物および銅塩化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

抗菌性ゼオライトとしては、例えば、特公昭63-54013号、特開昭 60-181002号および同 63-265809号、特開平2-111709号等に記載のゼオライト中のイオン交換可能なイオンを銀イオンおよび／または銅イオンを溶出し得るイオンで置換したゼオライトについて制限なく利用できる。

抗菌性アルミノケイ酸塩としては、例えば、特開昭62-70221号および特開平1-167212号等に記載のゼオライト中のイオン交換可能なイオンを銀イオンおよび／または銅イオンを溶出し得るイオンで置換したゼオライトについて制限なく利用できる。

抗菌性層間化合物としては、例えば、特開平1-221304号等に記載の銀錯塩を無機層状化合物の層間に担持させた銀イオンおよび／または銅イオンを溶出し得る層間化合物を制限なく利用できる。

抗菌性溶解性ガラスとしては、例えば、特開昭62-158202号、同 62-210098号、同63-48366号および特開平1-213410号等に記載の銀イオンおよび／または銅イオンを溶出し得る化合物を含有する抗菌性溶解性ガラスを制限なく利用できる。

銀塩化合物としては、硝酸銀、塩化銀、硫酸銀などが望ましいものとして挙げられるが、これらに限定するものではない。また、銅塩化合物としては、酸化銅、硝酸銅、塩化銅、硫酸銅などが望ましいものとして挙げられるが、これらに限定するものではない。

なお、これら無機抗菌剤に含まれる銀イオンおよび／または銅イオン以外の共存イオンについては、特に制限はない。

本発明に係わる無機抗菌剤粒子の表面に被覆されるポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネート化

合物の少なくとも1種を、活性水素含有基を2個以上持つ化合物の少なくとも1種と反応させることによって得られる。場合によっては反応速度が遅いが、活性水素含有基を2個以上持つ化合物の代わりに水を使用することもでき、無機抗菌剤に含まれている水を利用することもできる。この場合には、無機抗菌剤に含まれている水を除去できるので、より好ましい結果が得られる。なお、必要に応じて反応を促進させるため、ルイス塩基(3級アミン類、フォスフィン類など)またはルイス酸の有機金属化合物(アルミニウム、スズなど)などを触媒として添加してもよい。

ポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)などが代表的なものとして挙げられるが、これらに限定するものではない。また、これらをフェノールなどのブロック剤でマスクして安定化し、常温では反応しな

いようにしたブロック型イソシアネートは、取扱  
い易さからより好ましい。なお、一般的にはポリ  
イソシアネート化合物は、固形分100%のものは粘  
度が高くそのままでは使いにくいので、適当な溶  
剤（MEK、キシレン、酢酸エチルなど）で希釈  
して使用するのが望ましい。

活性水素含有基を2個以上持つ化合物としては、  
ポリエステル、ポリ（オキシプロピレンエーテル）  
ポリオール、ポリ（オキシエチレンプロピレンエ  
ーテル）ポリオールなどのいわゆるポリエーテル  
ポリオール、アクリルポリオール、ヒマシ油誘導  
体およびトール油誘導体などが代表的なものとし  
て挙げられるが、これらに限るものではない。

本発明に係わる無機抗菌剤粒子の表面をポリウ  
レタン樹脂で被覆することを特徴とする無機抗菌  
剤の製造方法は、無機抗菌剤粒子の少なくとも1  
種とポリイソシアネート化合物の少なくとも1種  
および活性水素含有基を2個以上持つ化合物の少  
なくとも1種とを、必要に応じて触媒を加えて、  
混合することを特徴としている。なお、水を含ん

することが可能であり、用途に応じて選択できる。

本発明に用いる樹脂は、熱可塑性樹脂、熱硬化  
性樹脂、架橋ゴム類、合成繊維、半合成繊維およ  
び再生繊維を単独または複合して用いることがで  
きる。また、これら樹脂に添加して有用な添加剤、  
例えば充填剤、可塑剤、安定剤、滑剤、酸化防止  
剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤および顔料等を含  
んでいても良い。

本発明に係わる抗菌性樹脂組成物は、形状的に  
分類すると成形品（フィルム、シート、パイプ、  
型物等）、発泡体、塗料、接着剤、樹脂コーティ  
ング、繊維、複合材などに応用できるが、その形  
状および大きさは特に限定されるものではない。  
繊維の場合には、抗菌性樹脂組成物でない異種の  
繊維と組合わせて織物、紙および不織布等として  
用いることができる。また、該無機抗菌剤粒子の  
組成物全重量に対する割合は、0.05重量%未満で  
は抗菌性が認められず、30重量%を越えると樹脂  
の特性を著しく損なうので用いることができない。  
より好ましくは0.1～5重量%の範囲とするのが

だ無機抗菌剤粒子の場合は、活性水素含有基を2  
個以上持つ化合物を加えなくても、水が反応し、  
表面をポリウレタン樹脂で被覆することができる。

また、ブロック型イソシアネート化合物の場合  
は、混合により生じる熱または必要に応じて加熱  
することにより、ブロック剤が解離し、活性イソ  
シアネート基が再生され、活性水素含有基を2個  
以上持つ化合物または／および水と反応させるこ  
とができる。

また、無機抗菌剤粒子に対するポリイソシアネ  
ート化合物および活性水素含有基を2個以上持つ  
化合物の好ましい合計添加重量比率は、抗菌剤粒  
子の粒度によって当然変わるが、0.1～5重量%  
が抗菌性能が発揮される範囲として、より好まし  
い。

また、本発明に係わる無機抗菌剤の製造方法は、  
通常は大気圧下空气中で混合を行うが、異なる圧  
力下または不活性ガス中で混合しても良い。

本発明に係わるポリウレタン樹脂で被覆された  
無機抗菌剤の形状は、粒状、粉状、破砕状などに

良い。

本発明に係わる抗菌性樹脂組成物の製造方法は、  
ポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤を、例  
えば押出成形機により樹脂に混合し成型する。最  
終用途に使う樹脂と同質の樹脂またはワックス類  
でマスターバッチを作り、これを所定の抗菌剤濃  
度になるようにバージンの樹脂で希釈しても良い。

#### （発明の効果）

本発明のポリウレタン樹脂で被覆された無機  
抗菌剤は、吸湿性がないので取扱いが容易であり、  
樹脂中で分散が良く、耐熱性に富み、樹脂を全く  
変色させないにもかかわらず優れた抗菌性を示し、  
これを樹脂に添加した抗菌性樹脂組成物は、広く  
抗菌抗カビ機能のある日用雑貨樹脂製品、食品包  
装材、衣料、自動車内装用レザーなどを提供する  
ことができる。

#### 実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明  
する。ここでは代表的な無機抗菌剤である抗菌性  
ゼオライトを例として説明する。

## 参考実施例1(抗菌性ゼオライトの調製法)

硝酸銀8.5gを蒸留水 500ml に溶かして、かきまぜながら28%アンモニア水 8.1ml を加える。すると最初生じていた茶褐色の濁りが透明になりアンミン銀錯体水溶液ができる。このときのpHは10.7であった。この溶液をかきまぜながらナトリウムタイプのA型ゼオライト(平均粒子径 3.5  $\mu$ m、比表面積 750 $\text{m}^2/\text{g}$ )の乾燥物 250g を加え、室温で 3時間反応させた。反応後濾過し、蒸留水で洗浄し、100℃で乾燥して白色の抗菌性ゼオライトを得た(試料1とする)。この抗菌性ゼオライトに担持されたアンミン銀錯体の量は、銀イオン換算で2.0重量%であった。

## 実施例1(ポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤の調製)

参考実施例1で調製した抗菌性ゼオライト(試料1)を1晩室内に放置して十分に吸湿させたもの100gを高速ミキサー(済和化学製)に入れた。そこに、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)系ブロック型イソシアネート(日本ボ

された無機抗菌剤の粉末は、ほとんど吸湿性がないことが分かった。

表 1

試 料	初期水分	1晩放置後水分
試料2	4.1%	4.1%
試料3	3.8%	3.8%

## 実施例3(ポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤の銀イオン溶出濃度)

実施例2で調製したポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤の粉末(試料2および試料3)を各々0.1gを純水50ml 入ったビーカーに入れ、スターラーで30分攪拌した後、濾過した。その濾液についてイオンメータ(電気化学計器 IOL-30)で銀イオン溶出濃度を測定した(表2)。この結果から抗菌効果が十分に期待できる。

リウレタン工業、コロネート2507: 固形分80重量%、MEK 20重量%、有効NCO 11.6重量%) 0.94g とポリオール(同上、ニッポラン1100: 固形分 100重量%、水酸基価 205~221) 0.6gを予め混合したものを注ぎ、毎分約5000回転で攪拌した。混合の摩擦熱によりミキサー内の温度が上昇するが、150℃になってからさらに20分間攪拌を続けた。その後攪拌を止め自然冷却した。このようにして得られたものは、顆粒状となっているので乳鉢で軽く砕いて、計算上1.5重量%のポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤の粉末を得た(試料2とする)。同様に、計算上 3重量%のポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤の粉末を得た(試料3とする)。

## 実施例2(ポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤の吸湿試験)

実施例1で調製したポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤の粉末(試料2および試料3)を1晩室内に放置して吸湿試験を行った結果を表1に示す。この結果からポリウレタン樹脂で被覆

表 2

試 料	銀イオン溶出濃度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )
試料2	26.5
試料3	17.6

## 実施例4(抗菌性樹脂組成物の調製)

実施例1で調製したポリウレタン樹脂で被覆された無機抗菌剤の粉末(試料2および試料3)を 1重量%となるように押出成形機(設定温度 220℃)を使ってポリプロピレン樹脂(東燃化学 J-409)に練り込み、30x40x 2mmのテストピースを得た(各々試料5および試料6とする)。このテストピースは、別途無機抗菌剤を添加しないで作ったブランクのテストピース(試料4とする)と比較して、全く区別がつかないほどに非常に良好であった。

## 実施例5(抗菌性樹脂組成物の抗菌性試験)

大腸菌(IF0 3301) およびブドウ球菌(IF0 3060)を用い加圧密着法により抗菌試験を行った。

30x40x 2mmのテストピースが丁度入るブランクのポリエチフィルム（三菱油化LS-30、膜厚30 $\mu$ m）の袋に実施例4で得たテストピース（試料4、試料5および試料6）を入れ、この袋に別途培養しておいた菌液を0.1m $\ell$ 滴下した後、フィルム内部の空気を排出し、密閉した。その後、重しで加圧してふ卵器に入れ、24時間後にリン酸緩衝液（3m $\ell$ ）で袋中の生残菌を洗い出し、この洗い出し液1m $\ell$ について、SCDLP寒天培地を用い混釈平板培養法により生残菌数を測定した。その結果を表3に示す。この結果から良好な抗菌効果であることが分る。

表 3

試 料	大腸菌	ブドウ球菌
(当初添加菌数)	$5.5 \times 10^4$	$4.2 \times 10^4$
試料4 (ブランク)	$7.3 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$
試料5	<10	<10
試料6	<10	$4.4 \times 10^1$

特許出願人 新東工業株式会社



第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>

A 01 N 59/20  
C 01 B 33/34  
C 08 K 9/04

識別記号

KCP

庁内整理番号

Z 7057-4H  
Z 6750-4G  
7167-4J